

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-120618

(43)Date of publication of application : 12.05.1998

(51)Int.Cl.

C07C 57/07  
C07C 51/46

(21)Application number : 08-280873

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 23.10.1996

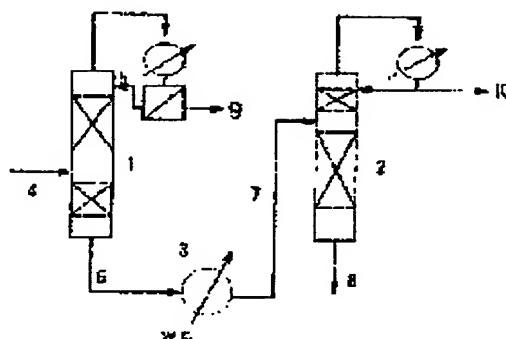
(72)Inventor : KAWASAKI KYOSUKE  
BABA KATSUO

## (54) SEPARATION OF ACETIC ACID FROM ACRYLIC ACID

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for inexpensively and readily separating and removing acetic acid from crude acrylic acid solution in a high level.

SOLUTION: A bottom liquid from a first distillation tower 1 supplied to a second distillation tower 2 is cooled to a temperature between the temperature of the feeding portion of the second distillation tower and 5° C below the temperature of the feeding portion and fed to the feeding portion of the second distillation tower 2 to separate acetic acid from acrylic acid, in the method for separating and removing the acetic acid comprising (1) a step for feeding a crude acrylic acid aqueous solution obtained by cooling or absorbing a gas formed by catalytically oxidizing propylene and/or acrolein with molecular oxygen, or an aqueous solution obtained by previously removing aldehydes from the crude acrylic acid aqueous solution by a stripping, and a solvent capable of forming an azeotrope with both acetic acid and water (an azeotropic agent), to the first distillation tower 1, (2) a step for distilling off the substantially all water included in the feeding liquid with the a part or a major part of the acetic acid accompanied with the water from the top of the first distilling tower and discharging the acetic acid, the acrylic acid and the azeotropic agent as a bottom liquid 6 and supplying the discharged bottom liquid 6 to the second distillation tower 2, (3) a step for distilling off the all azeotropic agent from the top of the second distillation tower 2 and recovering the purified acrylic acid from the bottom.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.01.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3312566  
[Date of registration] 31.05.2002  
[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-120618

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月12日

(51) Int.Cl.<sup>9</sup>

C 0 7 C 57/07

51/46

識別記号

F I

C 0 7 C 57/07

51/46

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平8-280873

(22) 出願日 平成8年(1996)10月23日

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 河崎 恭輔

愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学  
工業株式会社内

(72) 発明者 馬場 勝男

愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学  
工業株式会社内

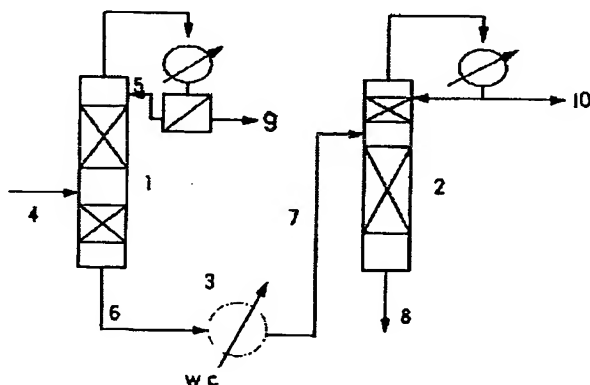
(74) 代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 アクリル酸からの酢酸の分離方法

(57) 【要約】

【課題】 廉価かつ簡便に粗アクリル酸溶液中より高次に酢酸を分離除去する方法を提供する。

【解決手段】 (1) プロピレン及び／またはアクロレインを分子状酸素で接触酸化して生成するガスを冷却及び／または水に吸収して得られる粗アクリル酸水溶液又は該水溶液中のアルデヒド類を予めストリッピングにより除去した水溶液、および酢酸と水のそれぞれと共沸し得る溶媒（以下、共沸剤と称する）を第1蒸留塔に供給し、(2) 第1蒸留塔の塔頂より供給液に含まれる実質的に全ての水を同伴する一部あるいは大半の酢酸とともに留去し、酢酸、アクリル酸および共沸剤を塔底液として抜き出して第2蒸留塔に供給し、(3) 第2蒸留塔にて残り全ての共沸剤を塔頂より留去し、塔底より、精製アクリル酸を回収するアクリル酸からの酢酸の分離方法に於いて、第2蒸留塔に供給する第1蒸留塔からの塔底液を、第2蒸留塔供給部位温度～該温度より－5℃以内に冷却した後、該第2蒸留塔の供給部位に供給し蒸留処理することにより、アクリル酸から酢酸を分離する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (1) プロピレン及び／またはアクロレインを分子状酸素で接触酸化して生成するガスを冷却及び／または水に吸収して得られる粗アクリル酸水溶液又は該水溶液中のアルデヒド類を予めストリッピングにより除去した水溶液、および酢酸と水のそれぞれと共沸し得る溶媒（以下、共沸剤と称する）を第 1 蒸留塔に供給し、(2) 第 1 蒸留塔の塔頂より供給液に含まれる実質的に全ての水を同伴する一部あるいは大半の酢酸とともに留去し、酢酸、アクリル酸および共沸剤を塔底液として抜き出して第 2 蒸留塔に供給し、(3) 第 2 蒸留塔にて残り全ての共沸剤を塔頂より留去し、塔底より、精製アクリル酸を回収するアクリル酸からの酢酸の分離方法に於いて、第 2 蒸留塔に供給する第 1 蒸留塔からの塔底液を冷却した後、該第 2 蒸留塔の供給部位に供給することを特徴とするアクリル酸からの酢酸の分離方法。

【請求項 2】 第 1 蒸留塔からの塔底液を冷却し、該第 2 蒸留塔に供給する温度が、第 2 蒸留塔の供給部位温度  $\pm 5^{\circ}\text{C}$  であることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】 該第 2 蒸留塔の供給部位に供給する第 1 蒸留塔からの塔底液の温度が、第 2 蒸留塔の供給部位温度  $\pm 5^{\circ}\text{C}$  であることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】 該第 2 蒸留塔の供給部位に供給する第 1 蒸留塔からの塔底液の温度が、第 2 蒸留塔の供給部位温度～該温度より  $-5^{\circ}\text{C}$  以内であることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 5】 第 1 蒸留塔に供給する共沸剤の沸点が酢酸の沸点よりも低沸点の溶媒であることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 6】 第 1 蒸留塔に供給する共沸剤がベンゼン、トルエン、ヘプタンであることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、アクリル酸からの酢酸の分離方法に係わり、更に詳細には、プロピレン及び／またはアクロレインを分子状酸素で接触酸化して粗アクリル酸水溶液を得、これを蒸留して精製アクリル酸を製造するに於いて、該粗アクリル酸水溶液より、副生した酢酸を効率よく分離する、アクリル酸からの酢酸の分離方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 プロピレン及び／またはアクロレインを水蒸気の下に固体触媒を用いて分子状酸素にて気相接触酸化することによって得られる反応生成ガスは、通常、冷却、洗浄されて粗アクリル酸水溶液として回収される。この水溶液には、主成分としてのアクリル酸のほかに、アクロレイン、酢酸、その他のアルデヒド類等が含まれている。このうち、アクロレインはアクリル酸との沸点差が大きいために簡単に分離できる。また、その

他のアルデヒド類は生成量が極めて少なく、実用上の問題となることは殆どない。しかし、酢酸はアクリル酸との沸点差が小さいため、これをアクリル酸溶液中より直接蒸留により分離するには、蒸留塔の還流比や段数を大幅に増加させねばならない。

【0003】 それゆえ、粗アクリル酸水溶液から精製アクリル酸を得る方法として、第 1 蒸留塔に該水溶液と、水および酢酸と共沸する溶媒（以下、共沸剤と称する場合がある）を供給し、これを蒸留して、第 1 蒸留塔の塔頂より第 1 蒸留塔に供給された粗アクリル酸水溶液と共沸剤中に含まれる実質的に全ての水、およびこの水に同伴する一部あるいは大半の酢酸を留去し、他方、塔底より酢酸、アクリル酸および共沸剤を塔底液として抜き出し、次いでこの塔底液を第 2 蒸留塔に供給して第 2 蒸留塔にて蒸留し、塔頂より酢酸と共沸剤を留去し、塔底より精製アクリル酸を回収する、所謂二塔蒸留法が最近では一般的に実施されている（特開昭 56-90034 号公報、特開平 3-181440 号公報、特開平 6-72944 号公報、特開平 8-40974 号公報等）。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記した従来公知の二塔蒸留法に於いてもなおアクリル酸からの酢酸の分離は不十分であり、製品としての第 2 蒸留塔塔底から得られる精製アクリル酸中にも数百 PPM の酢酸が残存している。このため第 1 蒸留塔の塔底液における共沸剤の濃度を増加させたり、第 2 蒸留塔の供給段に共沸剤を追加供給し、酢酸の除去効果を上げることが考えられるが、かかる共沸剤の追加使用法は第 2 蒸留塔において共沸剤を分離するためのエネルギーコストが増大するのみならず、塔底の精製アクリル酸中に共沸剤が混入するとの不都合が生じる場合もある。

【0005】 本発明者はかかる事情下に鑑み、共沸溶媒を追加使用することなく、アクリル酸中の酢酸の分離効率が優れたアクリル酸から酢酸の分離方法について鋭意検討した結果、第 1 蒸留塔の塔底液を第 2 蒸留塔に供給する際、共沸剤の沸点が酢酸の沸点（ $118.2^{\circ}\text{C}$ ）よりも低沸点であり、しかも、第 1 蒸留塔の塔底液の温度が第 2 蒸留塔の供給部位の温度よりも高温である場合に、第 2 蒸留塔における酢酸の分離効率が低下すること、しかして第 1 蒸留塔塔底液温度を第 2 蒸留塔供給部位の温度近傍、好ましくは第 2 蒸留塔供給部位の温度以下に冷却した後、第 2 蒸留塔へ供給する場合には、アクリル酸から酢酸の分離効率が著しく向上するとの知見を得、かかる知見を基礎として本発明を完成するに至った。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 すなわち本発明は、(1) プロピレン及び／またはアクロレインを分子状酸素で接触酸化して生成するガスを冷却及び／または水に吸収して得られる粗アクリル酸水溶液又は該水溶液中のアルデ

10

20

30

40

50

ヒド類を予めストリッピングにより除去した水溶液、および酢酸と水のそれぞれと共沸し得る溶媒（以下、共沸剤と称する）を第1蒸留塔に供給し、（2）第1蒸留塔の塔頂より供給液に含まれる実質的に全ての水とこれに同伴する一部あるいは大半の酢酸とともに留去し、酢酸、アクリル酸および共沸剤を塔底液として抜き出して第2蒸留塔に供給し、（3）第2蒸留塔にて残り全ての共沸剤を塔頂より留去し、塔底より、精製アクリル酸を回収するアクリル酸からの酢酸の分離方法に於いて、第2蒸留塔に供給する第1蒸留塔からの塔底液を冷却した後、該第2蒸留塔の供給部位に供給することを特徴とするアクリル酸からの酢酸の分離方法を提供するにある。

## 【0007】

【発明の実施の形態】本発明は、プロピレン及び／またはアクロレインを水蒸気の下に固体触媒を用いて分子状酸素にて気相接触酸化し、反応生成ガスを冷却及び／または水に吸収して得られる粗アクリル酸水溶液の処理に適用される。該粗アクリル酸水溶液にはアクリル酸の他、酢酸、（ギ酸、ホルマリン、）アルデヒド等の副生物を含有する。酸化反応の転化率が低い場合には、上記副生物の他に未反応物であるアクロレインが少量含まれているので、ストリッピング等によりアルデヒド類やアクロレインを除去した後、アクリル酸の精製に供する。

【0008】本発明のアクリル酸より効率よく酢酸を分離する方法の実施に際しては、共沸脱水蒸留塔および酢酸分離蒸留塔よりなる、通常公知の二塔蒸留法を適用する。先ず共沸脱水蒸留塔に於いては粗アクリル酸水溶液に共沸剤を加え蒸留処理することにより、塔頂より水、ホルマリンの実質的全量とこれに同伴する一部あるいは大半のギ酸及び酢酸を留去せしめると共に、塔底より微量の酢酸を含むアクリル酸が得られる。該塔底液は次いで酢酸分離蒸留塔に供給され、蒸留処理されることにより、塔頂より酢酸および共沸剤が、塔底より精製されたアクリル酸が得られる。通常公知の該方法に於いては、粗アクリル酸水溶液中にアクリル酸40～80重量%、水20～60重量%、酢酸1～5重量%を含有しており、処理後の精製アクリル酸中に含有される酢酸は500ppm以下、通常100ppm～250ppmである。

【0009】本発明に於いて共沸剤としては、酢酸および水のそれぞれと共沸する溶媒が適用される。このような溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ヘプタン、オクタンおよびこれらの混合物が用いられる。共沸剤の使用量は酢酸および水等の共沸せしめるものよりも若干多くもちいれればよい。

【0010】本発明に適用する蒸留塔は通常公知のものであればよく、堰段塔、或いは充填塔等の蒸留塔が挙げられる。堰段塔に於けるトレー数も特に制限されるもので

はなく10～50段、普通には30～40段のものが使用される。また、操業条件も共沸脱水蒸留塔および酢酸分離蒸留塔により若干の相違はあるが、通常、塔底温度約80℃～約100℃、塔頂圧力約50～約300mmHgの減圧下で実施される。

【0011】本発明は、通常公知の二塔蒸留法を適用することによりアクリル酸水溶液中より酢酸を効率良く分離除去するものであるが、従来の二塔蒸留法に於いて第2蒸留塔に供給する第1蒸留塔からの塔底液を冷却した後、該第2蒸留塔の供給部位に供給することを必須とするものである。通常、工業的アクリル酸の製造プロセスにおいては第1蒸留塔、第2蒸留塔の蒸留処理温度は約100℃以下で実施されており、第1蒸留塔と第2蒸留塔の塔底での液温は略同一であり、第1蒸留塔からの酢酸を含有するアクリル酸溶液は通常、該溶液よりも塔内温度の低い第2蒸留塔の供給部位に供給されている。本発明に於いては、先ず第2蒸留塔に供給する前処理として第1蒸留塔塔底液を第2蒸留塔の供給部位の温度近傍、通常第2蒸留塔の供給部位の温度+5℃以下、好ましくは第2蒸留塔の供給部位の温度+3℃以下、より好ましくは第2蒸留塔の供給部位温度～該供給部温度よりも-5℃以内の温度、例えば第2蒸留塔の供給部位の温度が75℃の場合には約70℃～75℃の温度に冷却した後、供給すればよい。冷却方法としては特に制限されないが、第1蒸留塔の底部にシェル&チューブ式、プレート式、スパイラル式等、公知の熱交換器を設置し冷却すればよい。冷却下限は特に制限されないが、投入した溶液を蒸留するための加熱エネルギーの点から、第2蒸留塔供給部位温度-10℃以内、好ましくは第2蒸留塔供給部位温度-5℃以内である。

【0012】本発明に於いては他の公知の二塔蒸留法と同様に、第1蒸留塔である共沸脱水蒸留塔塔頂よりの酢酸を含む留出液は前記反応生成ガスを水に吸収して粗アクリル酸水溶液とするための吸収水として循環使用することができる。

【0013】以下本発明を図面を用いて更に詳細に説明するが、図面は本発明方法の一実施態様を示すものであり、何ら本発明方法を制限するものではない。図1は本発明方法を適用した粗アクリル酸水溶液から高度に酢酸を分離除去する二塔蒸留法の概略図を示すものであり、図に於いて1は第1蒸留塔、2は第2蒸留塔、3は第1蒸留塔塔底液冷却用クーラー、4は第1蒸留塔への供給ライン、5は共沸剤供給ライン、6は第1蒸留塔塔底液、7は第2蒸留塔への供給ライン、および8は精製アクリル酸、9は水の排出ライン、10は酢酸と共沸剤の排出ラインである。

【0014】プロピレン及び／またはアクロレインを水蒸気の下に固体触媒を用いて分子状酸素にて気相接触酸化し、得られた反応生成ガスを冷却及び／または水に吸収して得られた粗アクリル酸水溶液をライン4か

ら、水と酢酸のそれぞれと共沸する溶媒をライン5から第1蒸留塔1に供給し、真空下で共沸脱水蒸留を行う。塔頂より供給液に含まれる実質的にすべての水、一部の酢酸及び溶媒、さらには少量のアクリル酸が同伴して留出する。留出液の溶媒層は蒸留塔に還流し、水層はライン9から廃棄する。留出した酢酸は水層に入り廃棄される。

【0015】他方、塔底にはアクリル酸、酢酸および共沸剤を含む液が得られる。この塔底液をライン6より導出し、熱交換器3に供給し、冷却後、第2蒸留塔2にライン7より供給する。塔底液の熱交換器3での冷却温度は第2蒸留塔への第1蒸留塔塔底液の供給部位の温度以下、好ましくは第2蒸留塔の供給部位温度〜該供給部位温度よりも $-5^{\circ}\text{C}$ 以内の温度とするのがよく、冷却しすぎると第2蒸留塔でのリボイラスチーム量を増加する必要が生ずる。ライン7より供給された第1蒸留塔塔底液は減圧下、留出液を一部還流しながら蒸留し、塔頂から第2蒸留塔に供給した酢酸および溶媒の実質的全量をアクリル酸の一部とともに留出させる。他方、第2蒸留塔の塔底ラインからは酢酸および溶媒を殆ど含まない精製アクリル酸8が得られる。本方法により得られた精製アクリル酸中の酢酸濃度は通常 $200\text{ ppm}$ 以下である。

【0016】

【発明の効果】本発明の方法により、廉価かつ簡便に、アクリル酸溶液中より高次に酢酸を分離除去することができる。

【0017】

【実施例】以下、本発明を実施例で詳細に説明するが、本発明はこの実施例に限定されない。

【0018】実施例1

図1に示すフローで粗アクリル酸水溶液より酢酸の分離除去を行う。粗アクリル酸水溶液を共沸剤としてトルエン\*

(4)

特開平10-120618

6

\*ンを用い、第1蒸留塔で共沸脱水蒸留し、第1蒸留塔の塔底液としてトルエン17重量%、酢酸2重量%を含むアクリル酸溶液(温度 $82^{\circ}\text{C}$ )を得た。このアクリル酸溶液を $75^{\circ}\text{C}$ に冷却後、理論段22段の第2蒸留塔の3段目(当該段付近の塔内温度 $74^{\circ}\text{C}$ )に供給し、塔頂圧 $50\text{ torr}$ 、還流比3.7で真空蒸留を行った。得られた塔底液(精製アクリル酸)中の酢酸の濃度を測定したところ $113\text{ ppm}$ であった。

【0019】実施例2

10 第1蒸留塔の塔底液の冷却温度を $71^{\circ}\text{C}$ にした以外は実施例1と同条件で実験を行った。得られた塔底液中の酢酸の濃度を測定したところ $110\text{ ppm}$ であった。

【0020】比較例1

実施例1において、第1蒸留塔の塔底液を冷却することなく、実施例1と同条件で酢酸分離蒸留を行った。得られた塔底液中の酢酸の濃度を測定したところ $318\text{ ppm}$ であった。

【図面の簡単な説明】

20 【図1】本発明方法のアクリル酸より酢酸を分離除去する二塔蒸留法を用いた概略工程図である。

【符号の説明】

- 1 : 第1蒸留塔
- 2 : 第2蒸留塔
- 3 : 第1蒸留塔塔底液冷却用クーラー
- 4 : 第1蒸留塔への供給ライン
- 5 : 共沸剤供給ライン
- 6 : 第1蒸留塔塔底液
- 7 : 第2蒸留塔への供給ライン
- 8 : 精製アクリル酸
- 9 : 水の排出ライン
- 10 : 酢酸と共沸剤の排出ライン

【図1】

